

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 01-304113

(43) Date of publication of application : 07.12.1989

(51) Int.CI.

C08G 61/08
C08L 65/00
// B29C 39/00
B29C 45/00
(C08L 65/00
C08L 23:08)

(21) Application number : 63-134492

(71) Applicant : TEIJIN LTD

(22) Date of filing : 02.06.1988

(72) Inventor : HARA SHIGEYOSHI
ENDO ZENICHIRO

(54) POLYMER MOLDED ITEM, PREPARATION THEREOF AND COMBINATION OF REACTIVE SOLUTIONS

(57) Abstract:

PURPOSE: To facilitate the control of a polymn. reaction and to improve impact resistance and heat resistance by performing simultaneously polymn. and molding of a metathesis-polymerizable monomer in the presence of a metathesis polymn. catalyst system and a specified polymer.

CONSTITUTION: After a polymer (D) substantially consisting of 70-95mol% ethylene and 30-5mol% vinyl acetate or a lower alkyl acrylate and being substantially dissolved by 5wt.% or more at 30° C in a mixed soln. consisting of 90wt.% dicyclopentadiene and 10wt.% ethyldenerorbornene is added to at least one of the component (a) and (b) in a combination (C) of a reactive soln. consisting of a reactive soln. (a) of the component of a metathesis-polymerizable monomer (A) contg. a catalytic component among a metathesis polymn. catalyst system consisting of a catalytic component and an activating component and a reactive soln. (b) of the component A contg. an activating component of the component B, the components A-D are cast in a mold and bulk polymn. and molding are simultaneously performed therein.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

④公開特許公報(A) 平1-304113

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	⑥公開 平成1年(1989)12月7日
C 08 G 61/08	N L H	8215-4 J	
C 08 L 65/00	L N Y	8215-4 J	
// B 29 C 39/00		7722-4 F	
45/00		7258-4 F	
(C 08 L 65/00 23:08)			

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑦発明の名称 重合体成型物、その製造方法および反応性溶液の組合せ

⑧特願 昭63-134492

⑨出願 昭63(1988)6月2日

⑩発明者 原 重義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑪発明者 遠藤 善一郎 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内

⑫出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

⑬代理人 弁理士 前田 純博

明細書

1. 発明の名称

重合体成型物、その製造方法および反応性溶液の組合せ

2. 特許請求の範囲

(1) メタセシス重合性モノマーを、メタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型とを同時に起こして得られる重合体成型物において、エチレン70~95モル%、酢酸ビニル又は低級アルキルアクリレート30~5モル%より実質的になるポリマーであって、かつジシクロベンタジエン90重量%、エチリデンノルボルネン10重量%よりなる混合溶液に対し、30°Cにおいて少なくとも5重量%は、実質的に溶解するものを少なくとも一種のメタセシス重合性モノマーに添加しておこなうことを特徴とする重合体成型物の製造方法。

(2) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型を同時に起こすう重合体成型物の製造方法において、エチレン70

~95モル%、酢酸ビニル又は低級アルキルアクリレート30~5モル%より実質的になるポリマーであって、かつジシクロベンタジエン90重量%、エチリデンノルボルネン10重量%よりなる混合溶液に対し、30°Cにおいて少なくとも5重量%は、実質的に溶解するものを少なくとも一種のメタセシス重合性モノマーに添加しておこなうこととする重合体成型物の製造方法。

(3) a) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液A)および

b) メタセシス重合触媒系の活性化成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、これらの溶液A及び溶液Bの少なくとも一方に、エチレン70~95モル%、酢酸ビニル又は低級アルキルアクリレート30~5モル%より実質的になるポリマーであって、かつジシクロベンタジエン90重量%、エチリデンノルボルネン

10重量%よりなる混合溶液に対し、30℃において少なくとも5重量%は、実質的に溶解するものを少なくとも一種合せしめてなる反応性溶液の組合せ。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下成型細型内に流し込み、該型内でバルク重合と同時に成型を行う方法、それによって得られた重合体成形物およびそのための反応性溶液の組合せに関するものである。

更に詳しくは上記の技術において特定のポリマーを共存させることによって架橋重合体成形物の耐衝撃性、耐熱性を著しく改良せしめるとともに、上記バルク重合反応を有利に調節する方法に関するものである。

b. 従来技術

塊状オレフィンがメタセシス重合触媒系によって開環し架橋重合体を与えることは公知である。

そこでジシクロペンタジエンのように安価に得

ジエン単独の重合体成形物の場合、軟化点が90℃前後であるが、100℃以上であることが望まれる。一方、大型成形品をつくる場合、液状のモノマーが型内に充填されるまでの間に固化してしまうと不都合であり、充填期間に対応する狭窄部を有するようになっていることが好ましい。

ところで耐性を保持しながらの耐衝撃性の改良には、モノマーに可溶性のエラストメリックなポリマーを添加することが効果があることが判っている。ところが、かかるポリマーについてはその種類によって、得られる成形物の耐熱性が大きく影響されることが判ってきた。

一方、上記の混合開始時間の調節には、エステルやエーテル等のルイスベースである極性化合物の添加が効果があることが判っている。ところがかかる極性化合物は、重合体成形物中にそのまま残留することになるため、得られた重合体の耐熱性を損う等の問題を惹起することが判ってきた。そこで本発明者は、耐衝撃性を改良するためのエラストマーとして、耐衝撃性ばかりでなく、耐熱

られかつメタセシス重合性の基を2個有するモノマーを液状の状態で細型に流し込み、その型内でバルク重合せしめ、重合と同時に成型を一段で行う方法が提案された(例えば特開昭58-129013号公報参照)。

かかる方法によれば、堅面な型を用いて、大型の成形物が得られるため広範な用途に使用出来る可能性を有する。

しかしながら、重合体成形物を特に大型の成形物に実用化するにあたっては、いくつかの改良が必要なことが判ってきた。その内で大なるものは耐衝撃性、耐熱性、重合反応速度の調節をあげることが出来る。

即ち、大型の成形物は、その剛性を保持しつつ、耐衝撃性の良好なものが必要である。ジシクロペンタジエン単独の重合体成形物の場合、常温でのノック付アイソップ衝撃強度は一般に10kg/cm²以下であり、かかる成形品の場合少なくとも、20kg/cm²以上が好ましくは、40kg/cm²以上が望まれる。また耐熱性においても、ジシクロペンタ

性をも改良しえて、かつ衝撃性を有することにより、重合開始調節作用をも、加え得るものが見出しえないかと考え、銀電極計の結果、本発明に到達したものである。

c. 発明の構成

本発明者は、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-アクリル酸エステル共重合体に着目したものである。かかるポリマーは、ゴムや熱可塑性エラストマー或は、柔軟な熱可塑性ポリエチレン等として、広範な共重合範囲、重合度のものが工業的に生産され入手の容易なポリマーといえる。

かかるポリマーは主鎖が化学的に安定な飽和炭化水素鎖よりなり。かつ側鎖に弱いルイスベースであるエステル基を含有しており、従って、上記の如き改良に使用出来る可能性に着目したがさらに詳細な検討の結果、特定のエチレン含有範囲のものがその目的を達成することを見出しえたものである。

即ち、本発明は下記の発明を包含する。

(1) メタセシス重合性モノマーを、メタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型とを同時に起こして得られる重合体成型物において、エチレン70～95モル%、酢酸ビニル又は低級アルキルアクリレート30～5モル%より実質的になるポリマーであって、かつジシクロベンタジエン90重量%、エチリデンノルボルネン10重量%よりなる混合溶媒に対し、30℃において少なくとも5重量%は実質的に溶解するものを少なくとも一種該メタセシス重合性モノマーに添加して得られた重合体成型物。

(2) メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒系の共存下に重合と成型を同時に起こす重合体成型物の製造方法において、エチレン70～95モル%、酢酸ビニル又は低級アルキルアクリレート30～5モル%より実質的になるポリマーであって、かつジシクロベンタジエン90重量%、エチリデンノルボルネン10重量%よりなる混合溶媒に対し、30℃において少なくとも5重量%は、実質的に溶解するものを少なくとも一

種該メタセシス重合性モノマーに添加しておこなうことを特徴とする重合体成型物の製造方法。

(3) (a) メタセシス重合触媒系の触媒成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液A)および

(b) メタセシス重合触媒系の活性化成分を含むメタセシス重合性モノマーの反応性溶液(溶液B)

より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、これらの溶液A及び溶液Bの少なくとも一方に、エチレン70～95モル%、酢酸ビニル又は低級アルキルアクリレート30～5モル%より実質的になるポリマーであって、かつジシクロベンタジエン90重量%、エチリデンノルボルネン10重量%よりなる混合溶媒に対し、30℃において少なくとも5重量%は、実質的に溶解するものを少なくとも一種含有せしめてなる反応性溶液の組合せ。

エチレンが70モル%未満、酢酸ビニル30モル%以上の共重合体は、溶解性は良好であるが、重合

の遮蔽効果が大きくなり過ぎることを得られた重合体の耐熱性改良の効果が充分でない。

またエチレンが70モル%未満、アクリル酸エステル30モル%以上のものについてもモノマーに対して溶解性が悪くなる傾向がありかつ重合遮蔽効果等で同じ傾向がみられ好ましくない。

一方、両方の共重合モノマーに対して、エチレンが95モル%を超すと結晶性が大きくなりすぎ、溶解性が不充分となり耐衝撃性の改良も充分でなくなる。

従って、上記したエチレンの含有範囲のものが、効果が大きいことが判ったものである。特に、エチレン75～95モル%の範囲のものが好ましい。アクリル酸エステルとしては、炭素数3以下の低級アルキルエステルのうちで、特にエチルエステルが好ましい。

上述した如き組成のエチレン共重合体はアラスチックとして押し出し、射出成型用、熱可塑性エラストマー、ゴム用、ホットメルト接着剤用、唇圧粘着剤ブレンド用等、広範な用途に用いられて

おり、その用途に応じてエチレンの組成ばかりでなく、重合度についても、広範なものが工業的に利用可能である。

かかる本発明に用いる共重合体の重合度と添加量については上述した3点の改良のどれに特に主眼をおいて改良するかによって好適な範囲を選ぶことが出来る。

即ち、耐衝撃性の改良に主眼をおく場合は、エチレン含量低目でかつ高重合度のもの用いるのが好ましく、逆に耐熱性に重点をおく場合にはエチレン含量の高目のものが好ましい。また重合度と添加量は反応性溶液の粘度に影響するがかかる粘度は成型プロセスとの相関によって好適な範囲がきまっているという相関関係にある。例えば、かかる反応性溶液を反応射出成型用に用いる場合には、注入温度において200～1000cps特に300～500cpsぐらいの粘度が好ましく、従って、好適な組成と重合度が決まると、添加量は好適な粘度を与える量が用いられるのが一般である。

さらに、重合度の低いものを用いたため、性能

改良上の必要量を添加しても、粘度が不足する場合には、後述する如き他のエラストマー等の可溶性ポリマーを添加することも出来る。

一般に、添加量は、2～30wt%の範囲が用いられ、特に3～20wt%の範囲が好適に用いられる。

なお、かかる共重合体は実質的にエチレン及び酢酸ビニル或はアクリル酸エステルよりなるが、それ以外の共重合モノマーをかかる共重合体の特徴を損わない範囲で、含有しているものも、本発明において用いることが出来る。

また、かかる可溶性共重合体とともに重合体成形物を形成するために用いられるメタセシス重合性モノマーとしては、メタセシス重合によってバルク重合して成形物を与えるものであれば、いかなるものでも差支えないが一般にメタセシス重合性シクロアルケン基を1～4倍含有するものが用いられる。特にノルポルネン型の結合を有するものが好ましい。特に炭化水素系のものが好ましく、具体例としては、ジシクロベンタジエン、ジヒドロジシクロベンタジエン、シクロベンタジ

テル基、シアノ基或いはN-置換イミド基などがある。

かかる極性基はルイスベースとして、本発明における共重合体側鎖のエステル基とともに、メタセシス重合反応の開始を調節する作用を有しており、また生成した重合体成形物中に極性基を導入しうる効果もあり、さらにノルポルネン化重合体の種類によってはその溶解性を増す効果もあるので、それらの作用の必要性に応じて好適に用いられる。

かかる極性モノマーとしては、(5-ノルポルネニル)メチル-フェニルエーテル、ビス[(5-ノルポルネニル)メチル]エーテル、5-メトキシカルボニルノルポルネン、5-メトキシカルボニル-5-メチルノルポルネン、5[(2-エチルヘキシロキシ)カルボニル]ノルポルネン、エチレン-ビス(5-ノルポルネンカルボキシレート)、5-シアノノルポルネン、6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、5-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ヘキサヒドロナフタレン、トリシクロ[8,2,1,0]トリデカ-5,11-ジエン、ノルポルナジエン、5-フェニルノルポルネン、エチレンビス(5-ノルポルネン)などをあげることができる。既中特にジシクロベンタジエン或いはそれを50%以上より好ましくは70%以上含有するモノマー混合物が好ましい。

また必要に応じて酸素、窒素などの副元元素を有する極性基を含むメタセシス重合性モノマーも用いることができる。かようなメタセシス重合性モノマーもノルポルネン構造単位を有するものが好ましくかつ極性基としては、エステル基、エ

5-(4-ビリジル)-ノルポルネンなどを挙げることが出来る。

また、整粒性や軟化温度の向上のために含ハロゲン-メタセシス重合性モノマーも用いることができる。かかるモノマーの具体例としては、5-クロロノルポルネン、5-ブロモノルポルネン、5,5,6-トリクロロノルポルネン、5,5,6,6-テトラクロロノルポルネン、5,6-ジブロモノルポルネン、5-(2,4-ジブロモフェニル)ノルポルネンなどを挙げることが出来る。

上述した如きメタセシス重合性モノマーはすべてメタセシス重合触媒を阻害する不純物の含有量は極力小さいものが好ましい。

本発明で重合体成形物を得るのに用いられるメタセシス重合触媒は、知られているように一般に触媒成分と活性化剤成分の二成分からなる。

しかしながら、メタセシス重合反応は、一般に発熱反応であり、一旦重合が開始されると、系がさらに加熱され反応が加速されることになる。

そこで前述の如く、モノマーと触媒成分より主

としてなる溶液（溶液A）と、モノマーと活性化剤成分より主としてなる溶液（溶液B）との二つの溶液を予め封入しておき、衝突混合（RIM方式）やスタティックミキサーなどの手段によって急速混合し直ちに型内に注入し、成形した後、型内で硬化させる方法が好適に使用出来る。その場合、モノマーの組成は、両液で同じであることは必要でなく、モノマーの組成によって仕様に変更することが出来る。また前記共重合体の添加量を両液によって変えることもできるが、一般に反応射出成形法においては、両液の粘度が等しい方がミキシングが効果的に行われる所以その方がより好ましい。

もう一つの重合体成型物を得る方法として、前述の如くメタセシス重合の開始を遅延する調節剤として園くるルイスベース、或いはかかるルイスベースを有するメタセシス重合性モノマーを加えて、重合開始を遅延し、予め生成したアレミックスを型内に注入する方法、即ち、レジン・インジェクションの方式もとることが出来る。本発明の共重

合体のエステル側鎖はかかる遮蔽効果をも發揮することは前述のとおりである。この場合は型内にガラス繊維マットなどを予め付設しておくことにより、繊維強化成型物を得るのに有利である。RIM方式においても、かかるガラス繊維マットを型内において用いることも出来る。

メタセシス重合触媒系における触媒成分としてはタンクスチレン、レニウム、タンタル、モリブデンなどのハライドなどの塩類が用いられるが、特にタンクスチレン化合物が好ましい。かかるタンクスチレン化合物としては、クングスチレンハライド、タンクスチレンオキシハライドなどが好ましくより具体的には、タンクスチレンヘキサクロライド、タンクスチレンオキシクロライドなどが好ましい。また、有機アンモニウムタンクスチレン酸塩またはモリブデン酸塩なども用いることが出来る。かかるタンクスチレンハライド系化合物は、直鎖モノマーに添加すると、直ちにカチオン重合を開拓することが判っており好ましくない。従ってかかるタンクスチレンハライド系化合物は不活性溶媒例えばペ

ンゼン、トルエン、クロロベンゼン等に予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を抑制するためにタンクスチレン化合物1モルに対し、約1～5モルのルイス塩基またはキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどを挙げることができる。本発明で用いられる共重合用活性モノマーは、前述の如く、そのものがルイス塩基である場合があり、上記の如き化合物を特に加えなくてもその作用を有している場合もある。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液（溶液A）は、実用上充分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第Ⅰ～第Ⅴ族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、トリアルキル水素錫、トリアリール水

素錫、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクナカルアルミニウムアイオダイド、テトラブチル錫などを挙げることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、原料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液（溶液Bに相当する）が形成される。

本発明においては、基本的に前記溶液Aおよび溶液Bを混合することによって、重合体成型物を得ることができるが、上記組成のまでは、重合反応が非常に速く開始されるので、成形用型に充分流れ込みない間に硬化が起ることがあり、復々問題となる場合が多く、その防止のために本発明の共重合体に含有されるエステル基が効果を有しているが、場合によって、それでも不充分な場合には、前述の如く、活性調節剤を用いるのが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に

用いられ、既中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグライムなどをあげることが出来る。前述と同様にルイスベース塩を有する共重合モノマーを使用する場合には、それが潤滑剤としての効果を発揮する場合がある。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタンゲステン化合物を用いる場合は、上記原料单量体に対するタンゲステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1～15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料单量体に対するアルミニウム化合物の比率は、モル基準で約100対1～約2000対1、好ましくは約200対1～約500対1の付近が用いられる。更に上述した如き、マスク剤や潤滑剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることが出来る。

本発明により架橋重合体成型物には、実用に当つて、その特性を改良または維持するために、さ

らに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、金属、酸化防止剤、光安定剤、難燃化剤、高分子改良剤、残留モノマー減少剤などがある。このような添加剤は、本発明の重合体が形成されて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加しておく方法をあげることが出来るが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応が避けられないが共存しても、重合は実質的に阻害しないものの場合は、单量体と混合して、第三液を調整し、重合直前に、混合使用することも出来る。また、固体の充填剤の場合であって、両成分が混合されて、重合反応を開始する直前あるいは重合をしながら、その空隙を充分にうすめ得る形状のものについては、成形用モ

ールド中に、充填しておくことも可能である。

添加剤としての補強材又は充填剤は、曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、雲母、カーボンブラック、ウオラストナイトなどをあげることが出来る。これらを、いわゆるシランガブラーなどによって表面処理したものも適切に使用できる。

また、本発明の架橋重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液中に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-セーブチル-4-クロゾール、N,N'-ジフェニル-4-フェニレンジアミン、テトラキス[メチレン(3,5-ジセーブチル-4-ヒドロキシシンナメート)]メタンなどがあげられる。

本発明においては、前述の如き、エチレン共重合体の添加によって耐衝撃性、耐熱性の改良と重合開始時間調節を達成しようとするものであるが、前述の如く、粘度の調節やその他を目的として、

一般の可溶性エラストマー類をも併用として用いることも出来る。

かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-ステレントリプロックゴム、スチレン-イソブレン-ステレントリプロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、エチレンアロビレンゴム、エチレンプロピレン-ジエンク-ポリマーなどをあげることが出来る。

また、本発明においては残留モノマーが成型物中に、多くなると軟化点が下がるばかりでなく、特有の臭いを発する場合があり、出来るだけ残留モノマーが少ないことが好ましい。かかる残留モノマーを減少せしめるため添加剤として、ニ、ロ、ロ-トリクロルトルエン、N,N-ジクロルジフェニルメタン、フタル酸クロライド、安息香酸無水物、ベンゼンスルホン酸クロライド、オキシ塩化リソ等のハライド類や酸無水物類を多く、少量添加することが出来る。

本発明の架橋重合体成型物は、前記した如く、

特開平1-304113(7)

重合成型とを同時にを行うことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒系とモノマー混合物を前もって、混合したプレミックスを型の中に注入せしめるレジンインジェクション方式、触媒系を2つに分けた溶渡Aと溶渡Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むT.M.方式をとることが出来る。いずれの場合も鋳型(モールド)への注入圧力は比較的低圧であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。

また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-R.I.M.の場合となり、モールドから離脱は容易であり、特別の離型剤を必要としない場合が多い。

成型物は、表面に硬化層が出来ることによってエポキシやポリウレタン等の一般に使用される樹脂への付着性は良好である。

かくして得られた成型物は、従来のものに比して、前述の如く、耐衝撃性、耐熱性が改良されて

おりかつ重合開始時間の調整が可能となり、自動車等を含めた各種運送機器の部材、電気、電子機器のハウジングなど、特に大型の成型物に好適に使用出来る。

以下に実施例を掲げて本発明を詳述する。なお実施例は説明のためであってそれに限るるものではない。

実施例1～5、比較例1～2

【主触媒濃縮液の調製】

高純度六氟化タンクステン19.80 g (0.05モル)を乾燥トルエン90mlに窒素気流下で添加し、セーブタノール0.925 gを5mlのトルエンに溶解したものを加え1時間攪拌し、次いでノンノルフェノール11.05 g (0.05モル)及びトルエン5mlよりなる溶液を添加し1時間窒素バージ下に攪拌する。10gのアセナルアセトンを混合物に加え、副生する塩化水素ガスを追い出しながら窒素バージ下に一晩攪拌を継続し、その後、一部留出したトルエンを補い0.5Mタンクステ

ン含有触媒濃縮液を調製した。

【活性化剤濃縮液の調製】

ジカルオクチルアルミニウムアイダイト5.70 g、トリカルオクチルアルミニウム31.17 g、ジグライム10.42 gを窒素気流下で混合し、次いでジシクロペンタジエン(DCP)を添加し全量で100mlになるように希釈し1.0Mアルミニウム含有活性化剤濃縮液を得た。

【反応性溶液の調製】

市販のDCPを蒸留精製した精製DCPと表1にしめす如きエチレン共重合体を表2にしめす如き組成の反応性溶液A、Bを調製した。

【重合体成型物の調製とその性質測定】

かかる上記の触媒成分溶液(溶液A)10ml、活性化剤成分溶液(溶液B)10mlを所定の温度とした後充分窒素でおきかえたシリング内に各々取り出した。かかる二つのシリングから液を一定速度で両方を同時に攪拌機つきガラスフラスコ内に急速攪拌下に押し出し、急速混合した後攪拌機をあげ熱電対を挿入し、液のシリング

からの注入が終わった時点から100℃に到達した時間を測定した。

さらに、固化した架橋樹脂を取り出し切片を切り出し窒素気流中、TMA法-針侵入モードで軟化点を測定した。その結果を同様に表2に併記した。

表1

ポリマー記号	重合体の種類	エチレン含量 wt% モル%	商品名	メーカー名
A	エチレン-酢酸ビニル共重合体	50 70	レバフレン-500	バイエル
B	"	72 69	EVAFLEX-210	三井・デュポン
C	エチレン-エチルアクリレート共重合体	75 82	EVAFLEX-EPA A-704	"
D	"	85 87	EVAFLEX-EPA A-709	"
E	エチレン-酢酸ビニル共重合体	90 57	ソアレックス R-01	日本合成化学

表 2

	実験例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
【溶液A、B】濃度(%)							
エチレン共重合体重量 的割合(wt%)	A 10	A 10	B 10	C 10	D 10	—	E 10
DCP浓度(wt%)	90	85	90	90	90	100	90
阻化剤ノーマー浓度 的割合(wt%)	—	エチリデン ノルボルネン 5	—	—	—	—	—
【溶液Aのみに添加】 主触媒 タングステン浓度 (モル浓度)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
【溶液Bのみに添加】 活性化剤 アルミニウム(モル浓度)	0.0075	0.0075	0.005	0.003	0.0038	0.003	0.01
重合物開始温度(℃)	32	32	32	32	32	32	重合 せず
100℃までの重合時間(秒)	104	101	87	69	72	25	
生成重合物成形物 軟化温度(℃)	125	123	130	135	136	92	

活性化剤の使用割合は、使用エチレン共重合体によって100℃までの割合時間が最短になる濃度を選んだものであるが共重合体のエステル含量の多くなるに従って割合時間がながくなっている。本発明の共重合体の使用による重合開始時間を調節する機能を有することが判る。ただ、エステル含量が本発明の範囲外となる共重合体Eの場合(比較例2)は、かなりアルミニウム濃度を増やしても重合を開始しにくいことが判る。軟化温度は、かかる共重合体を用いない場合に比して大幅に向上升している、即ち耐熱性が向上していることが判る。特にエチレン含量が85モル%以上の場合にそれが顕著であることが判る。

なお得られた重合物成形物を薄片にカットし、耐衝撃性の程度を定性的に判断したが、比較例1で得られた重合物成形物に比して、乳白色を呈しており、耐衝撃性が向上していることが判った。

特許出願人 帝人株式会社

代理人弁理士 前田純

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.